# Cr12MoV 钢铸坯夹杂物及碳化物解析

伦明睿1,沈平1,刘斌1,2,付建勋1\*

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 先进凝固技术中心, 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海200444; 2. 鞍钢集团北京研究院有限公司, 北京102209)

摘 要:使用 Factsage 热力学软件计算 Cr12MoV 冷作模具钢中不同相的转变、不同夹杂物和碳化物析出情况, OM 与 SEM 等对模铸坯的夹杂物与碳化物进行解析。研究表明, Cr12MoV 钢中主要是不规则稀土复合氧硫化物和硫化物夹杂, 具体为 Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 和 La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 夹杂, 而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnS 夹杂经过稀土元素的改质后, 几乎都以稀土复合氧硫化物和硫化物夹杂形式存在于模铸坯中, 夹杂物密度和面积比例分别为  $102 \sim 136$  个/mm² 和  $0.06\% \sim 0.15\%$ , 夹杂物等效直径集中分布于  $2.5 \sim 3.0$  μm。 Cr12MoV 冷作模具钢中含有大量碳化物, 其类型为富 Fe 和 Cr 的  $M_{23}$ C<sub>6</sub> 型的共晶碳化物, 铸坯心部的碳化物平均等效直径为 4.9 μm, 边部化物平均等效直径为 3.7 μm, 从铸坯边部到心部碳化物面积比例为  $2.94\% \sim 4.31\%$ 。

关键词:Cr12MoV; 模铸坯; 稀土; 夹杂物; 碳化物

中图分类号:TF76 文献标志码:A

**DOI:** 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.05.021

文章编号: 1004-7638(2024)05-0158-09 开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音 聊科研

# Analysis of inclusions and carbides in mold casting billets of Cr12MoV steel

Lun Mingrui<sup>1</sup>, Shen Ping<sup>1</sup>, Liu Bin<sup>1,2</sup>, Fu Jianxun<sup>1\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Center for Advanced Solidification Technology, State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai 200444, China; 2. Ansteel Beijing Reasearch Institude Co., Ltd., Beijing 102209, China)

**Abstract:** The transformation of different phases, the precipitation of inclusions and carbides in the Cr12MoV cold work die steel were calculated using Factsage thermodynamic software. The inclusions and carbides of the mold casting billets were analyzed using OM and SEM. It is shown that Cr12MoV steel is dominated by irregular rare-earth complex oxygen sulfide and sulfide inclusions, specifically Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S and La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> inclusions. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the MnS inclusions exist in the mold-cast billet in the form of rare-earth complex oxygen sulfide and sulfide inclusions after modification by rare earth elements. The density and area ratio of inclusions are  $102 \sim 136$  pieces /mm² and  $0.06\% \sim 0.15\%$ , respectively. The equivalent diameters of inclusions are mainly in the range of  $2.5 \sim 3.0$  μm. Cr12MoV cold work mold steel contains a large number of carbides, in which the carbides are Fe-riched and Crriched eutectic carbides of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> type. The average equivalent diameter of carbides in the center of billets is 4.9 μm and 3.7 μm at the edge. The area proportion of carbides from the edge to the center of billets ranges from 2.94% to 4.31%.

Key words: Cr12MoV, mold casting billets, rare earth, inclusions, carbides

收稿日期:2023-09-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52074179)。

## 0 引言

Cr12MoV 钢是一种高碳高铬的莱氏体钢,作为冷作模具钢的一种,主要用来制造冷态下金属塑性变形的模具[1-2],如冲裁模、冷墩模、剪切模、拉丝模等。Cr12MoV 钢要有较高的淬透性、硬度和较好的耐磨性以应对制作承受重负荷、大批量生产和形状复杂的冷作模具[3-6]。碳化物和夹杂物的类型与数量对 Cr12MoV 钢的性能影响很大,通过调节治炼和加工参数,优化碳化物和夹杂物的组成和分布,是提升冷作模具钢使用寿命和性能的关键策略[7-9]。

凝固过程对于 Cr12MoV 钢中碳化物的形成至 关重要,这些碳化物是该钢材微观结构的一个显著 特征。它们主要由 Cr 和 Fe 这两种元素形成,碳化 物以 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>和 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>的特定结构形态存在,并在增 强材料性能方面发挥着关键作用。此外,碳化物中 铬含量的增加,提升了其淬透性和回火稳定性,这对 于维持其在加工过程中所需的高温性能至关重 要[10-12]。胡峰荣[13]等研究了碳化物的种类、大小、 含量以及分布情况对 Cr12MoV 冷作模具钢耐磨性 能的影响,发现Cr12MoV钢中大量M<sub>2</sub>C,型大块尖 角状碳化物的聚集加剧了材料的磨粒磨损,导致耐 磨性能明显降低。高志玉[14]等利用有限元仿真对 Cr12MoV 钢冲裁模服役时的温度分布进行计算,并 从服役角度、化学成分、硬度、显微组织进行分析, 发现回火过程中组织析出的大量含 Cr 的 M<sub>2</sub>C<sub>3</sub>、 M<sub>3</sub>C<sub>6</sub>型特殊碳化物对于提高耐磨性有重要意义。

稀土元素由于其卓越的化学活性,对提升钢材料的微观组织和整体性能发挥着关键作用,其能够净化钢材中的夹杂物,提高洁净度,对提升材料的耐腐蚀性和抗裂性至关重要[15-18]。稀土元素参与改质过程,可以将大粒径夹杂物转化为细小且分散的夹杂物,减少了产生缺陷的概率,增强了材料的力学性能。稀土元素还能通过晶粒细化过程,降低晶粒尺寸,这一现象明显提升了材料的强度和韧性。添加稀土元素是一种有效强化材料的手段,能够在微观尺度上引起组织结构的改变,从而增强钢铁材料的

综合性能[19-21]。经过稀土元素改质生成的夹杂物在 钢液的凝固过程中发挥了积极的核化作用,成为异 质形核的优良基底。这一作用显著提高了钢液的形 核率,促进了晶粒的均匀细化,改善了钢材的微观结 构。晶粒细化直接导致了钢材力学性能的提升,包 括增强的强度和韧性。这一系列链式反应,最终在 宏观层面上显著提高了钢材的整体性能和应用潜 力<sup>[22-24]</sup>。 史学红<sup>[25]</sup> 等对不同 Ce 含量 4Cr5MoSiV1 钢进行研究, 随 Ce 含量的增加, 试样中的夹杂物数 量和平均尺寸减少、并有变质为球形稀土氧硫化物 的趋势。金磊[26] 利用 SEM 和 EDS 分析技术,对 G95Cr18 钢的夹杂物特性进行了深入检测。结果显 示,稀土元素、氧和铝为夹杂物的主要构成元素,其 中包括氧化铝夹杂物和稀土氧化物夹杂物的复合体。 这些非金属夹杂物的大量存在不仅降低了钢的塑性、 韧性和疲劳寿命,同时也显著地限制了其实际应用 性能。韩杰等[27] 对不同稀土含量的 GCr15 轴承钢 中夹杂物的变质行为进行了对比研究,结果显示稀 土可有效将轴承钢中的氧化物和硫化物夹杂变质为 稀土氧化物 Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, 尺寸大大细化, 夹杂物形态为 球状或者椭球状。

为了开发更高品质 Cr12MoV 冷作模具钢,笔者依托于某厂生产的 Cr12MoV 冷作模具钢模铸坯展开研究,使用金相显微镜、扫描电镜等表征手段对模铸坯夹杂物、组织和碳化物的分布规律进程解析,采用课题组前期发明的三维腐刻技术<sup>[28]</sup> 对Cr12MoV 冷作模具钢中碳化物的三维形貌进行表征及分析,与已有研究相比,能更加直观、清晰地观察碳化物形貌,为后续研究碳化物形貌尺寸对钢不同性能的影响奠定了基础,并基于 Factsage 计算了Cr12MoV 冷作模具钢相转变,夹杂物及碳化物析出状态。

# 1 试验材料制备与分析

某厂生产的 Cr12MoV 冷作模具钢在 AOD 末期加入了稀土镧和铈对钢液中夹杂物进行改质处理,生产工艺流程为: EAF→AOD→LF→La-Ce 稀土改质→模铸→开坯,模铸坯主要化学成分如表 1 所示。

%

表 1 Cr12MoV 钢主要化学成分 Table 1 Main chemical composition of Cr12MoV steel

С	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	La	Ce
1.55	0.26	0.30	0.02	0.002 5	11.75	0.50	0.25	0.002	0.003

对铸坯进行处理,从边部到心部分别取 1~7号金相样品,边部样品对应 1<sup>#</sup>样至 2<sup>#</sup>样,1/4 处样品对应 3<sup>#</sup>样至 5<sup>#</sup>样,心部样品对应 6<sup>#</sup>样至 7<sup>#</sup>样。对应每个试样尺寸为 12 mm×11 mm×11 mm,图 1 为取样示意。将切割好的试样使用直径为 187.5 μm (80目)的砂纸打磨除锈倒角后,再分别使用不同目的砂纸精磨,然后再经历抛光,最后在金相显微镜(OM)下,对处理好的试样在连续随机不同部位进行拍照,用于后续的统计分析。之后将磨抛好的试样观察面浸泡在 4% 硝酸酒精中,腐蚀 10~20 s 至表面颜色变暗后取出,用酒精溶液冲洗干净,吹风机吹干表面。

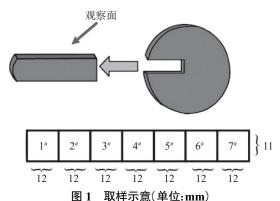


Fig. 1 Schematic diagram of sampling

在研究 Cr12MoV 钢中碳化物的特性时,通过电解和萃取过滤这两种操作,能将铸坯中碳化物的三维形状、空间布局及其物相组成完整地展现,电解装置具体布局和构造如图 2 所示。具体操作如下:从 Cr12MoV 冷 作 模 具 钢 铸 坯 边 部 至 心 部 取 12 mm×11 mm×11 mm 的长方体试样,使用砂轮机将表面的铁锈打磨抛光后,置于电解液中作为电解阳极。样品经过电解后,保留电解渣,将其清洗干燥后,通过 X 射线衍射仪对干燥粉末进行检测,鉴定其物相结构。

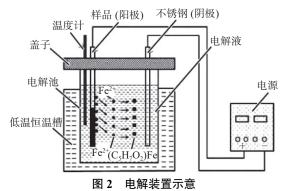


Fig. 2 Schematic diagram of electrolytic device

### 2 结果与讨论

#### 2.1 Cr12 MoV 钢模铸坯夹杂物解析

选取表 1 中的 Cr12MoV 冷作模具钢成分,采用 Factsage 软件计算平衡状态下 Cr12MoV 冷作模具钢从 1 600  $^{\circ}$  降低至 600  $^{\circ}$  过程中的相转变及碳化物析出情况,结果如图 3 所示。

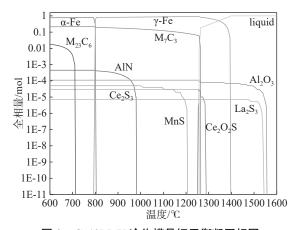
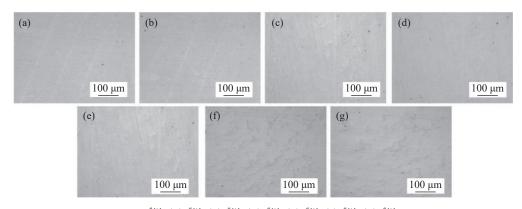


图 3 Cr12MoV 冷作模具钢平衡凝固相图 Fig. 3 Equilibrium solidification phase diagram of Cr12MoV steel

图 3 显示 Cr12MoV 冷作模具钢平衡凝固过程中,液相线温度和固相线温度分别为 1 397  $\,^{\circ}$  和 1 256  $\,^{\circ}$ 、平衡凝固及冷却过程中主要相的转变行为可描述为  $L \to L + \gamma - Fe \to L + \gamma - Fe + M_{7}C_{3} \to \gamma - Fe + M_{7}C_{3} \to \alpha - Fe + M_{7}C_{3} + M_{23}C_{6}$ 。从 1 600  $\,^{\circ}$  开始降温, $\gamma - Fe$  基体在 1 397  $\,^{\circ}$  经历匀晶转变并从液相中形成。随后,在 804  $\,^{\circ}$  共析转变启动, $\alpha - Fe$  开始析出,并在进一步降至 792  $\,^{\circ}$  时完全转变为  $\alpha - Fe$ 。碳化物的析出起始于 1 264  $\,^{\circ}$ 、 $M_{7}C_{3}$  碳化物以7M 与 3C 的摩尔比发生形成。继续降温至 713  $\,^{\circ}$ 、 $M_{23}C_{6}$ 。 Cr12MoV 冷作模具钢中  $Al_{2}O_{3}$  和 MnS 夹杂物的形成温度分别为 1 557  $\,^{\circ}$  和 1 255  $\,^{\circ}$  。含有稀土元素的  $Ce_{2}S_{3}$ 、 $Ce_{2}O_{2}S$  和  $La_{2}S_{3}$  夹杂形成温度分别为 1 258 、1 289  $\,^{\circ}$  和 1 538  $\,^{\circ}$  。

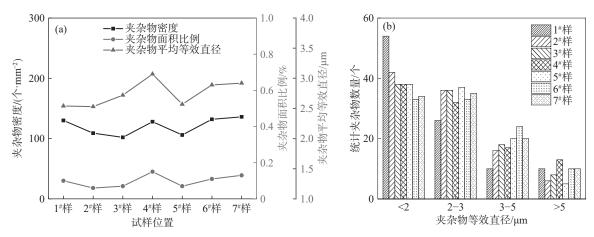
对 Cr12MoV 冷作模具钢模铸坯试样中夹杂物进行统计,边部到心部 100 倍典型金相照片如图 4 所示,7个试样中夹杂物无明显差别,数量和尺寸均较小,形态都为椭圆形或球形,且分布较为均匀。为了定量分析夹杂物的特征,利用 IPP 软件对模铸坯20个 100 倍视场夹杂物进行统计分析,结果如图 5 所示。



(a)  $1^{\#}$ 样; (b) $2^{\#}$ 样; (c) $3^{\#}$ 样; (d) $4^{\#}$ 样; (e) $5^{\#}$ 样; (f) $6^{\#}$ 样; (g) $7^{\#}$ 样

图 4 Cr12MoV 钢模铸坯由边部到心部金相照片

Fig. 4 Metallographic photos of Cr12MoV steel mold billet from edge to center



(a)夹杂物密度、面积占比与平均等效直径;(b)夹杂物等效直径分布

图 5 Cr12MoV 钢模铸坯不同部位夹杂物分布情况

 $Fig.\,5\quad Distribution\,\,of\,\,inclusions\,\,in\,\,different\,\,parts\,\,of\,\,Cr12MoV\,\,steel\,\,mold\,\,casting\,\,billet$ 

结合图 5 (a) 和图 5(b) 来看, 边部的小尺寸夹杂物偏多, 1/4 处的夹杂物尺寸偏大, 心部夹杂物尺寸处于二者之间。

通过对铸坯夹杂物的成分与形貌尺寸进行解析,可以反映经过稀土改质后 Cr12MoV 钢的整体水平较好,对材料各向异性将有较好的改善效果,为改善 Cr12MoV 钢的洁净度提供了很好的借鉴<sup>[29-30]</sup>。使用 SEM 对模铸坯中夹杂物进行分析,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,试样中不规则和球型白色夹杂物为氧硫复合夹杂,主要元素为 La、Ce、O、S。根据夹杂物类型和能谱成分分析可看出,Cr12MoV 冷作模具钢模铸坯从边部到心部,夹杂物类型及成分相似,其中 La 的含量为 21.97%~65.32%,Ce 的含量为 20.89%~49.29%,主要是稀土复合氧硫化物和硫化物夹杂,具体为 Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S和 La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>夹杂。Cr12MoV 钢中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 MnS 夹

杂经过稀土元素的改质后,几乎都以稀土复合氧硫 化物和硫化物夹杂形式存在于模铸坏中。

#### 2.2 Cr12MoV 钢模铸坏碳化物解析

为了了解 Cr12MoV 冷作模具钢中平衡相的组成,使用 FactSage 软件计算了 Cr12MoV 钢在凝固过程中析出的物相成分,其随温度下降的变化趋势见图 7。在图 7 (a) 所示的  $\gamma$ -Fe 基体中,Fe 为主元素(87%),其次是 Cr(10%)、C(2%)和 Mo(1%)。尽管温度降低,但 C 和 Mo 的浓度大致保持恒定。当温度从  $1400 \, ^{\circ}$  降低至  $1264 \, ^{\circ}$  的区间内,观察到Fe 元素含量显著下降,而 Cr 元素含量相对上升。这一变化很可能与在  $1264 \, ^{\circ}$  温度下形成 M,C,类型的碳化物有关。进一步降低温度时,Fe 的含量呈现逆转上升趋势,而 Cr 的元素含量则相应降低。如图 7(b) 所示,M,C,型碳化物主要由 Cr、Fe、C 和 V四种元素构成,其含量分别约为 52%、36%、9% 和

3%。在温度下降过程中, C 和 V 的元素含量基本保持稳定, 然而, Cr 的含量逐渐增加, 而 Fe 的含量逐渐减少。这进一步证实了在冷却过程中, 铬原子具有较高的扩散活性, 其不断地向 M<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物中迁移并替代其中的铁原子。图 7 (c) 中, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型碳化物中所含的主要元素为 Fe、Cr、Mo、C,含量分别为 44%, 38%, 13%, 5%。随着温度的降低, Cr 和 C 的含量基本不变, 但 Mo 元素逐渐上升, Fe 元素含量逐渐下降, 这表明, 在冷却过程中, Mo 原子不断向 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型碳化物中扩散, 并取代其中的 Fe 原子。图 7(d) 为 α-Fe, 其所含的主要元素为 Fe、Cr、Si、Mo。Si 和 Mo 的含量随着温度的下降没有明显变化, 但 Fe 元素含量逐渐上升, Cr 元素逐渐下降, 这可能是 Cr 原子在 α-Fe 析出过程中不断向外扩散, 使 Fe 元素含量不断升高。

通过上述计算可知, 室温下 Cr12MoV 冷作模 具钢中的基体主要为 α-Fe 和二次析出的碳化物, 钢 中可能存在的碳化物包括从 γ-Fe 中析出  $M_7C_3$  相 和  $M_{23}C_6$  相。

碳化物的大小、形态、分布及类型都会影响 Cr12MoV 钢的耐磨性,碳化物过于粗大将导致磨损 加剧,而碳化物溶解过多也会降低钢的耐磨性 (131-32),只有碳化物大小适中、分布均匀的钢才具有最佳的耐磨性。当前的铸坯从边部到心部含大尺寸碳化物的含量逐渐增多,不利于提高钢的耐磨性。利用 4%的硝酸酒精对边部到心部的 7个试样进行腐蚀,选取腐蚀后铸坯边部部分的 2<sup>#</sup>样、1/4 处部分的 4<sup>#</sup>样和心部部分的 6<sup>#</sup>样三个样品的碳化物金相进行观察,图 8 为 200 倍下金相照片,可以看到腐蚀过后铸坯边部(图 8 (a))中主要存在细小的不规则状共晶碳化物; 1/4 处部位(图 8 (b))处逐渐析出条状的大尺寸共晶碳化物; 铸坯心部(图 8 (c))条状的大尺寸共晶碳化物;转坯心部(图 8 (c))条状的大尺寸共晶碳化物量不均匀分布,而细小的不规则状碳化物逐渐减小。

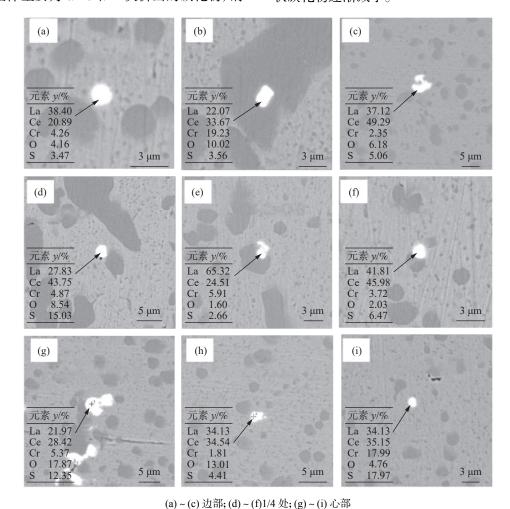


图 6 Cr12MoV 钢模铸坯不同部位夹杂物分布情况

Fig. 6 Composition and morphology of typical inclusions in Cr12MoV steel mold casting billet

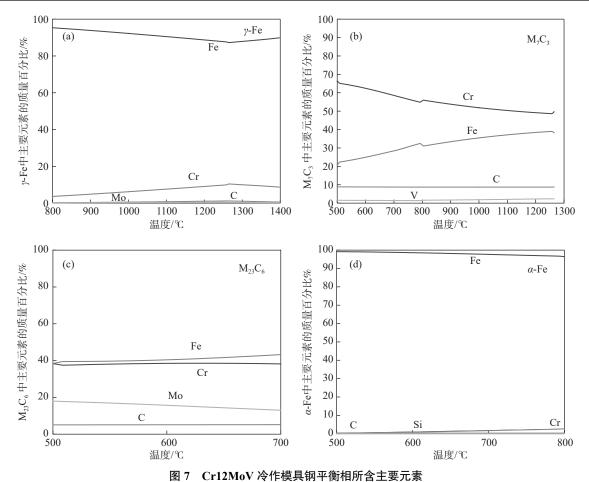
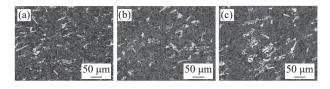


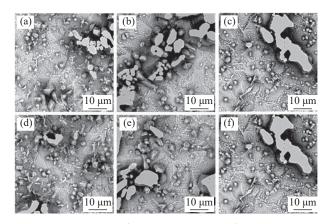
图 / C112MoV 对下侯兵树下围相别占王安儿系 Fig. 7 Main elements contained in the equilibrium phases of Cr12MoV steel



(a)边部; (b)1/4 处; (c)心部 图 8 Cr12MoV 钢模铸坯典型碳化物金相

图 8 Cr12MoV 钢模铸还典型领化物壶相
Fig. 8 Typical carbide metallographic structure o
Cr12MoV steel mold cast billet

为了清晰观察这两种析出相的微观形貌,利用扫描电镜对试样中的碳化物进行扫描分析,Cr12MoV钢的显微组织如图 9 所示。由图 9 (a) ~ (f) 可知, 铸坯边部的碳化物呈细小不规则状, 在基体中呈弥散分布, 尺寸约为 2 μm; 铸坯 1/4 处开始出现尺寸较大的条状共晶碳化物, 呈弥散分布, 可观察到的最大碳化物尺寸约为 30 μm, 且细小的不规则状碳化物开始呈堆积状分布; 铸坯心部的大尺寸条状共晶碳化物呈堆积状分布。组织中碳化物呈细小弥散分布状态, 能使 Cr12MoV 钢具有更好的冲击性能。



(a)(b) 边部; (c)(d)1/4 处; (e)(f) 心部

图 9 Cr12MoV 钢模铸坯典型碳化物三维形貌

Fig. 9 Three-dimensional morphology of typical carbides in Cr12MoV steel mold casting billets

通过 IPP 统计软件,对 7 件腐蚀试样的边部至中心处,20 个 100 倍视场的碳化物密度、平均直径及面积占比进行了统计分析,结果如图 10 所示。

由图 10 可以看出,从模铸坯边部至心部,碳化物平均等效直径呈逐步增大趋势,碳化物密度总体

呈下降趋势,碳化物面积比例则无明显的变化。碳化物的平均等效直径从边部的较小值增加至心部的较大值,揭示了心部区域具有较为粗大的碳化物结构。更进一步,碳化物的密度在这一空间范围内也呈现下降趋势,从边部较高的密度减少至心部较低的密度值,说明铸坯的内部相对于表面区域,碳化物的分布更为稀疏。此外,碳化物面积比例从铸坯边部的相对较低水平到心部较高水平的变化,再次验证了碳化物在铸坯心部的相对集中性。此现象是由于模铸坯内部各区域的冷却速度不同,从而引起碳化物的偏析、分布不均和颗粒粗大等现象。

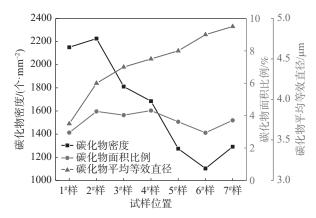


图 10 Cr12MoV 钢模铸坯不同部位碳化物分布情况 Fig. 10 Distribution of carbides in different parts of Cr12MoV steel mold casting billet

图 11 展示了 XRD 检测分析的结果,利用 Jade 软件辅助解析,确定了 Cr12MoV 钢冷作模具钢铸坯中的碳化物相为 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型。在采用孔径为1 μm 的滤膜进行过滤的过程中,较大的碳化颗粒被筛选出,可进一步分析、鉴定其结构。而那些尺寸小于1 μm 的细小碳化物颗粒滞留在了电解液中。因此 XRD 检测时没有 MC 型碳化物相关峰的出现。

图 12 为 Cr12MoV 冷作模具钢模铸坯腐蚀后试样的 SEM 形貌, 铸坯边部的碳化物呈现细小的不规则形状。图 12(a) 和图 12(d) 在标记点 P1 至 P3 的区域中, 碳化物的典型尺寸介于 5~10 μm。根据表 2 所列示的能谱分析数据, 这些碳化物主要包含 Fe、Cr、Mo、C 和 N 五类元素, 碳化物类型为富含 Cr 和 Fe 的共晶碳化物; 如图 12(b) 和图 12(e)中 P4~P6 所示, 1/4 处中较大的不规则状碳化物的尺寸约为 10~30 μm。如图 12(c)和图 12(f)中 P7~P9 所示, 心部中大尺寸条状碳化物的尺寸约为 20~35 μm, 非金属元素 C、N 含量约为 0~10%。由此可见, 从铸坯边部至心部, 都存在富含 Cr 和 Fe

的共晶碳化物。根据对碳化物析出形态与成分的观察,结合热力学计算和 XRD 结果分析,可以确定该碳化物为  $M_{23}C_6$  型。

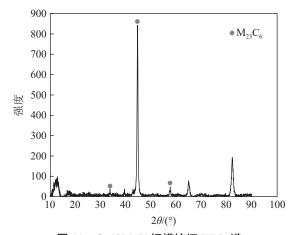
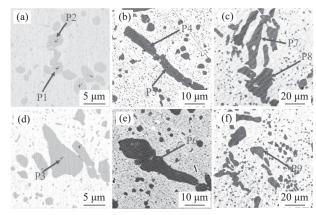


图 11 Cr12MoV 钢模铸坯 XRD 谱 Fig. 11 XRD pattern of Cr12MoV steel mold casting billet



(a)(d) 边部; (b)(e)1/4 处; (c)(f) 心部

图 12 Cr12MoV 钢典型碳化物成分及形貌
Fig. 12 Composition and morphology of typical carbides in Cr12MoV steel

表 2 Cr12MoV 钢不同碳化物中的元素成分
Table 2 Energy spectrum composition of typical carbides in Cr12MoV steel %

能谱点	Fe	Cr	Mo	С
P1	54.46	40.52	1.44	6.38
P2	56.76	40.81	1.80	5.64
Р3	51.05	40.00	1.23	5.50
P4	53.36	38.74	1.15	5.61
P5	53.54	39.42	1.61	5.43
P6	52.98	42.67	0.63	3.73
P7	53.89	37.50	1.91	5.51
P8	51.62	42.57	2.05	4.96
P9	51.62	40.33	1.94	4.69

结合能谱与 XRD 分析, Cr12MoV 铸坯中不含 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 相, 而 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 相占比很高。Cr12MoV 钢模铸坯由边部到心部, 碳化物平均等效直径呈逐步增大趋势, 碳化物密度总体呈下降趋势, 碳化物面积比例总体则无明显的变化。不规则碳化物的类型为富Fe 和 Cr 型的 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型碳化物。

#### 3 结论

1) Cr12MoV 钢模铸坯夹杂物主要是不规则稀土复合氧硫化物和硫化物夹杂,具体为 Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 和 La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 夹杂。从边部至心部,夹杂物密度为102~136个/mm²,面积比例在 0.06%~0.15%,等效直径集中分布于  $1~5~\mu m$ ,夹杂物密度、平均等效直径以及面积比例差距比较小,分布较为均匀。

2) Cr12MoV 钢基体中边部到心部的碳化物分布从弥散分布逐渐转变到聚集分布, 从以细小的不规则碳化物为主过渡到以大尺寸条状碳化物为主, 类型为二次析出的富 Fe 和 Cr 的 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型的共晶碳化物。

3)Cr12MoV 钢模铸坯边部至心部,碳化物平均等效直径由边部的 3.7 μm 增长到心部的 4.9 μm;碳化物密度由边部的 2 226 个/mm² 逐渐下降到心部的 1 291 个/mm² 后又略微上升;从铸坯边部到心部碳化物面积比例为 2.94% ~ 4.31%, 无明显变化。此现象是由于模铸坯内部各区域的冷却速度不同,从而引起碳化物的偏析、分布不均和颗粒粗大等现象。

#### 参考文献

- [1] Du Simin, Li Xiong, Lin Faju. Effect of heat treatment process on microstructure and hardness of Cr12MoV steel[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(3): 148-154. (杜思敏, 李雄, 林发驹. 热处理工艺对 Cr12MoV 钢组织及硬度的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(3): 148-154.)
- [2] Zhang Jingguo, Xu Hanbin, Shi Haisheng, *et al.* Microstructure and properties of spray formed Cr12MoV steel for rolls[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 111(1): 79-84.
- [3] Chen Geng, Miao Jingguo, Fang Qin, *et al.* Quenching and tempering process of Cr12MoV stee[J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2022, 49(3): 19-21. (陈庚, 苗景国, 方琴, 等. Cr12MoV 钢的淬火回火工艺 [J]. 现代盐化工, 2022, 49(3): 19-21.)
- [4] Sun Xiuhua, Liu Ming, Ma Ye, *et al.* Analysis of heat treatment process and property of Cr12MoV cold work die steel[J]. Mold Materials and Heat Treatment Technology, 2022, 22(6): 86-88. (孙秀华, 刘明, 马野, 等. Cr12MoV 冷作模具钢热处理工艺及性能分析 [J]. 模具制造, 2022, 22(6): 86-88.)
- [5] Wieczerzak K, Bala P, Stepien M, *et al.* Formation of eutectic carbides in Fe-Cr-Mo-C alloy during non-equilibrium crystallization[J]. Materials & Design, 2016, 94: 61-68.
- [6] Venkatraman M, Neumann J P. The C-Cr (carbon-chromium) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1990, 11(2): 152-159
- [7] Tao Yong. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical property of Cr12MoV[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(16): 201-203. (陶勇. 热处理对 Cr12MoV 组织和力学性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2014, 43(16): 201-203.)
- [8] Yang Chaoyun, Luan Yikun, Li Dianzhong, *et al*. Effects of rare earth elements on inclusions and impact toughness of high-carbon chromium bearing steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(7): 1298-1308.
- [9] Xing Zhixiang, Wang Xianxian, Ning Mengshuai, *et al.* Micromagnetic and robust evaluation of surface hardness in Cr12MoV steel considering repeatability of the instrument[J]. Sensors, 2023, 23(3): 1273.
- [10] Wang Xigang. Effect of heat treatment on properties of Cr12MoV forging cold working die steel[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(12): 149-152. (王喜刚. 热处理对 Cr12MoV 锻造冷作模具钢性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2018, 47(12): 149-152.)
- [11] Wu Baoye, Liu Peng, Wang Xizhao, *et al.* Effect of laser absorption on picosecond laser ablation of Cr12MoV mold steel, 9Cr18 stainless steel and H13A cemented carbide[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 101: 11-20.
- [12] Xu Peiyu, Zhao Zuofu, Zhao Yuqing, *et al.* Effects of electric pulse assisted nitriding treatment on microstructure and properties of Cr12MoV steel[J]. Hot Working Technology, 2023(22): 81-84. (徐培育, 赵作福, 赵宇擎, 等. 电脉冲辅助渗氮处理对 Cr12MoV 钢组织和性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2023(22): 81-84.)
- [13] Hu Fengrong. Study on wear resistance of Cr12MoV steel and optimization of heat treatment process[J]. Special Steel Technology, 2022, 28(2): 4-8.
  (胡峰荣. Cr12MoV 钢耐磨性能研究及热处理工艺优化 [J]. 特钢技术, 2022, 28(2): 4-8.)
- [14] Gao Zhiyu, He Wei, Jing Xiukun, et al. Failure analysis and heat treatment process optimization of Cr12MoV steel blanking

- die[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(3): 206-212.
- (高志玉, 何维, 景秀坤, 等. Cr12MoV 钢冲裁模的失效分析与热处理工艺优化 [J]. 金属热处理, 2021, 46(3): 206-212.)
- [15] Hamidzadeh M A, Meratian M, Saatchi A. Effect of cerium and lanthanum on the microstructure and mechanical properties of AISI D2 tool steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 571; 193-198.
- [16] Wang Longmei. Role and application prospects of rare earth elements in the new generation of high strength steels[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004(1): 48-54. (王龙妹. 稀土元素在新一代高强韧钢中的作用和应用前景 [J]. 中国稀土学报, 2004(1): 48-54.)
- [17] Liu Beibei, Sun Han, Xu Xiangyu, *et al.* Effect of Mg content on solidification structure refinement of 21-4N gas valve steel[J]. Shanghai Metals, 2022, 44(1): 67-73.

  (刘贝贝, 孙晗, 徐翔宇, 等. Mg 含量对 21-4N 气阀钢凝固组织细化作用的研究 [J]. 上海金属, 2022, 44(1): 67-73.)
- [18] Su Mengmeng, Ji Dengping, Yan Daocong, *et al.* Effect of tellurium on machinability of 303Cu free cutting stainless steel[J]. China Metallurgy, 2023, 33(4): 65-72. (苏蒙蒙, 季灯平, 严道聪, 等. 碲对 303Cu 易切削不锈钢切削性能的影响 [J]. 中国冶金, 2023, 33(4): 65-72.)
- [19] Li Gen. Effect of lanthanum on the inclusion, microstructure and mechanical properties of Cr12 steel[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.

  (李根. 镧对 Cr12 钢夹杂物、组织及力学性能的影响 [D]. 沈阳: 东北大学, 2013.)
- [20] Wu B, Liu P, Duan J, et al. Study on picosecond pulse laser ablation of Cr12MoV cold work mold steel[J]. Materials & Design, 2016, 110: 549-557.
- [21] Zhu Haoran, Zhou Maohua, Hu Tao, *et al.* Effect of magnesium on primary carbides and microstructure of H13 steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2022, 34(11): 1278-1285. (朱浩然, 周茂华, 胡涛, 等. 镁对 H13 钢液析碳化物及组织的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2022, 34(11): 1278-1285.)
- [22] Gong Lichao, Pan Yongzhi, Peng Chao, *et al.* Effect of ultrasonic surface rolling processing on wear properties of Cr12MoV steel[J]. Materials Today Communications, 2022, 33: 104762.
- [23] Chen Guangjun, Hou Shuai, Han Songxi, *et al.* Optimization of machining parameters and electrochemical corrosion behavior of hardened Cr12MoV mold steel[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 15(5): 3646-3659.
- [24] Song Guangjie, Zhu Haoran, Ji Dengping, *et al.* Analysis of inclusions and carbides in 102Cr17Mo[J]. Iron and Steel, 2023, 58(8): 157-168.

  (宋光洁, 朱浩然, 季灯平, 等. 102Cr17Mo 轴承钢铸坯夹杂物及碳化物解析 [J]. 钢铁, 2023, 58(8): 157-168.)
- [25] Shi Xuehong, Yang Lilin, Xia Ming, *et al.* Modification effect of rare earth Ce content on inclusions in 4Cr5MoSiV1 steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2022, 47(11): 223-229. (史学红, 杨礼林, 夏明, 等. 稀土 Ce 含量对 4Cr5MoSiV1 钢中夹杂物的变质作用 [J]. 金属热处理, 2022, 47(11): 223-229.)
- [26] Jin Lei. Study on process of stable control of inclusion in G95Cr18 steel[J]. Special Steel Technology, 2021, 27(2): 18-21. (金磊. G95Cr18 钢夹杂物稳定控制的工艺研究 [J]. 特钢技术, 2021, 27(2): 18-21.)
- [27] Han Jie, Wang Yi, Liu Chengbao, *et al.* Analysis on modification behavior of rare earth to inclusions in GCr15 bearing stee[J]. Continuous Casting, 2023(2): 70-77. (韩杰, 王毅, 刘成宝, 等. 稀土对 GCr15 轴承钢夹杂物的变质行为分析 [J]. 连铸, 2023(2): 70-77.)
- [28] Zhang Dong, Shen Ping, Xie Jianbo, *et al.* A method for observing tridimensional morphology of sulfide inclusions by non-aqueous solution electrolytic etching[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2019, 26(3): 10.
- [29] Pang G X, Li Z L, Chen Z Y. Research on ion nitriding temperature effect on wear resistance of Cr12MoV steel[J]. Physics Procedia, 2013, 50: 120-123.
- [30] Bai Xuxu, Zhang Min, Zeng Jianhua, *et al*. Analysis of inclusions in the whole process of 20MnCr5 gear steel[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(6): 143-148. (白旭旭, 张敏, 曾建华, 等. 20MnCr5 齿轮钢全流程夹杂物分析 [J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(6): 143-148.)
- [31] Wu Xiaofeng, Xu Na, Shi Junbo, *et al.* Control of eutectic carbides in Cr12MoV mold steel and progress in domestic research[J]. Metal Working, 2009(9): 72-74. (吴晓峰, 徐娜, 时军波, 等. Cr12MoV 模具钢中共晶碳化物的控制及国内研究进展 [J]. 金属加工 (热加工), 2009(9): 72-74.)
- [32] Huang Hongtao. Study on hot deformation behavior and microstructure-mechanical properties of Cr12MoV steel[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009. (黄洪涛. Cr12MoV 钢热变形行为及组织性能研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2009.)